






## Olefin polymerization catalyst containing a transesterification product of a lower alcohol and a phthalic acid ester

**Patent number:** FI88047B  
**Publication date:** 1992-12-15  
**Inventor:** GAROFF THOMAS (FI); LEINONEN TIMO (FI); IISKOLA EERO (FI)  
**Applicant:** NESTE OY (FI)  
**Classification:**  
- international: C08F4/649; C08F10/06  
- european: C08F10/00  
**Application number:** FI19910002262 19910509  
**Priority number(s):** FI19910002262 19910509

**Also published as:**

 WO9219653 (A1)  
 EP0591224 (A1)  
 US6303532 (B1)  
 EP0591224 (B1)  
 FI88047C (C)

more >>

**Report a data error here**

Abstract not available for FI88047B

Abstract of corresponding document: **US6303532**

In the invention a catalyst composition intended for the polymerization of olefins has been provided, which has been prepared by bringing together magnesium chloride, a lower alcohol, a titanium compound and an ester of phthalic acid. The procatalyst composition is active and stereospecific and it simultaneously has a titanium and phthalic acid content as low as possible. These good properties have been achieved by carrying out a transesterification between the lower alcohol and the ester of the phthalic acid, whereby the alkoxy group of the phthalic acid comprises at least five carbon atoms.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

# Best Available Copy



C (45) Patentti rekisteri  
Patent rekisteri 01 11 1992

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

C 08F 4/649, 10/06

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus  
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	912262
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	09.05.91
(24) Alkuperä - Löpdrag	09.05.91
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	10.11.92
(44) Nähtävöskipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	15.12.92

(71) Hakija - Sökande

1. Neste Oy, Espoo, FI; PL 310, 06101 Porvoo, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Garoff, Thomas, Borgströmkujä 4 K 104, 00840 Helsinki, (FI)  
2. Leinonen, Timo, Hamarin koulu, 06650 Hamari, (FI)  
3. Iiskola, Eero, Linnankoskenkatu 15 A 1, 06100 Porvoo, (FI)

(74) Asiamies - Ombud: Berggren Oy Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Kahteen elektronidonoriin perustuva olefiinien polymerointikatalyytti  
På tvenne elektrondonorer baserad katalysator för polymerisation av olefiner

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

-----

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksinnössä on aikaansaatu olefiinien polymerointiin tarkoitettu prokatalyyttikompositio, joka on valmistettu saattamalla yhteen magnesiumkloridi, alempi alkoholi, titaaniyhdiste ja ftaalihapon esteri. Prokatalyyttikompositio on aktiivinen ja stereospesifinen ja sillä on samalla mahdollisimman alhainen titaanin ja ftaalihappoesterin pitoisuus. Nämä hyvät ominaisuudet on aikaansaatu suorittamalla alemman alkoholin ja ftaalihapon esterin välillä transesterointi, jolloin ftaalihapon alkoksiryhmässä on vähintään viisi hiiliatomia.

I uppfinningen har en prokatalysatorkomposition för polymerisation av olefiner åstadkommit, vilken framställts genom att sammanföra magnesiumklorid, en lägre alkohol, en titanförening och en ftalsyraester. Prokatalysatorkompositionen är aktiv och stereospecifik och den har samtidigt möjligast låga titan- och ftalsyraesterhalt. Dessa goda egenskaper har åstadkommit genom att utföra en transesterifiering mellan den lägre alkoholen och ftalsyraestern, varvid

Kahteen elektronidonoriin perustuva olefiinien polymerointikatalyytti - På tvenne elektrondonorer baserad katalysator för polymerisation av olefiner

5

Keksintö koskee olefiinien polymerointiin tarkoitettua prokatalyyttikompositiota, joka on valmistettu saattamalla yhteen  $MgCl_2$ , alempi alkoholi, titaaniyhdiste ja ftaalihaapon esteri. Keksintö koskee myös mainitun prokatalyyttikomposition käyttöä propeenin polymeroimiseen.

Olefiineja, erikoisesti  $\alpha$ -olefiineja, polymeroidaan usein sellaisen katalyyttikomposition avulla, jossa prokatalyytin muodostaa jaksollisen järjestelmän ryhmien IV-VI siirtymämetallin yhdiste ja sen pelkistämällä aktivoiva jaksollisen järjestelmän ryhmien I-III metallin yhdiste eli kokatalyytti. Ns. Ziegler-Natta -prokatalyyttia on kehitetty edelleen käyttämällä siirtymämetalliyhdisteen alustana inerttiä kantajaa, jolle siirtymämetalliyhdiste kerrostetaan tarkoituksella täten parantaa prokatalyytin aktiivisuutta sen katalysoidessa polymerointireaktiota.

Kuitenkin tämän prokatalyyttikomposition vaikutuksesta asymmetriset olefiinimonomeerit polymeroituvat useinkin erilaisiksi stereoisomeeriksi polymeereiksi ja saadaan esimerkiksi isotaktisen, ataktisen ja syndiotaktisen polymeerin seoksia, joista haluttu stereoisomeeri on erotettava useinkin hankalien pesu- ym. vaiheitten avulla. Haluttaessa valmistaa pääasiassa tiettyä stereospesifistä muotoa olevaa polymeeria, esimerkiksi isotaktista polyolefiinia asymmetrisestä olefiinimonomeerista, katalyytin vaikutusta saatavan tuotteen stereospesifisyyteen on parannettu lisäämällä katalyyttiin donoriyhdistettä.

Tietynlaisen steerisen rakenteensa takia donoriyhdiste myötävaikuttaa monomeerimolekyylin asettumiseen tiettyyn asentoon kasvavan polymeerimolekyylin päässä olevaan katalyyttihiukkaseen, ja siten polymeerin molekyyliketju saa

tietyn stereoisomeerisen rakenteen ja saatu polymeerituote on valitun donoriyhdisteen mukaan enemmän tai vähemmän halutunlainen.

- 5 On kaksi mahdollisuutta lisätä donori katalyyttiin: jo siirtymämetalliyhdisteen ja kantajan prokatalyyttiseokseen lisätään ns. sisäinen eli internaalinen donori tai vasta monomeerin ja katalyyttikomponentin seokseen polymerointi-reaktorissa kokatalyyttia lisättäessä lisätään myös donoria, jolloin puhutaan ulkoisesta eli eksternaalisesta donorista. Tietenkin voidaan myös käyttää donoriyhdistettä molemmissa vaiheissa, jolloin donori voi olla saman- tai erilainen yhdiste eri vaiheissa.
- 10
- 15 Asymmetrisia eli stereospesifisesti polymeroitavia monomeereja ovat kaikki muut paitsi eteeni, jonka kahden tyydyttämättömän hiiliatomin kaikki sivuryhmät ovat vetyjä, ja se harvinainen tapaus, että kaikki sivuryhmät ovat samantlaisia, esimerkiksi tetrametyylieteeni. Tietyn stereospesifisen muodon tekee halutuksi se, että saadun polymeerin ominaisuudet tiettyyn tarkoitukseen ovat edullisemmat, esimerkiksi isotaktiset polyolefiinit kiteytyvät paremmin, niiden bulk-tiheys on suurempi, niiden mekaaniset ominaisuudet ovat paremmat, ne ovat siis esimerkiksi lujempia,
- 20
- 25 jne. Ataktisen muodon tarttuvuus eli adheesio-ominaisuudet ovat yleensä paremmat kuin muilla taktisilla muodoilla ja ne sopivat silloin esimerkiksi liimasovellutuksiin.
- 30 Asymmetrisia olefiinimonomeereja, siis tyydyttämättömän sidoksen liittämiin hiiliatomeihin liittyvien ryhmien ollessa ainakin yhden ryhmän osalta erilaisia, polymeroitaessa katalyyttiin voi kuulua katalyytin stereospesifisyyttä parantavaa yhdistettä, siis elektronidonoria, joka helposti elektronin luovuttavana voi liittyä muuhun katalyytin rakenteeseen ja steerisen vaikutuksensa takia ohjata polymeeriketjuun liittyvää monomeerimolekyyliä sellaiseen asentoon, että syntyvä polymeerimolekyyli on rakenteeltaan tietyllä tavalla stereospesifinen. Tällaisia donoreita on
- 35

lukuissa joukko erilaisia orgaanisia yhdisteitä, mm. estereitä, karboksyylihappoja, alkoholeja, ketoneja, aldehydeja, nitriilejä, amideja, amiineja, orgaanisia fosfori- ja piiyhdisteitä, jne. Näillä yhdisteillä on myös muita vaikutuksia

5 katalyytin ominaisuuksiin, esimerkiksi katalyytin aktiivisuus vaihtelee käytetystä donorista riippuen. Mikäli donorina on karboksyylihapon esteri, tavallisia ovat aromaattisten karboksyylihappojen esterit, esimerkiksi bentsoaatit, fta-

10 laaatit, toluaatit, anisaatit, jne. Näistä edullisimpia donoreita ovat dialkyylyliftalaatit.

Alalla tunnetaan myös erilaisten donorien muodostamia yhdistelmiä. Niinpä JP-julkaisuista 59172507, 59206409, 59206415, 59206416, 59206424, 60262804, 61103910 ja 61108614 tunnetaan

15 prokatalyyttikompositio, joka on valmistettu  $MgCl_2$ :sta, 2-etyyliheksyylialkoholista, titaanitetrakloridista, di-isobutyyliftalaatista ja joissakin tapauksissa ftaalihappoanhydridistä.

20 Patenttiperhe, johon kuuluvat julkaisut DE-3 540 699, EP-226 003 ja US-4 761 461, esittää prokatalyyttikomposition, joka on saatu saattamalla yhteen  $MgCl_2$ , alkanoli, kuten etanoli, ftaalihapon esteri, kuten di-isobutyyliftalaatti, ja titaanitetrakloridi määrättyissä olosuhteissa. Ftaalihapon

25 esteri voidaan lisätä joko siinä vaiheessa, kun  $MgCl_2$  ja ROH reagoivat keskenään, tai siinä vaiheessa, kun  $MgCl_2$ :n ja alkanolin reaktiotuote saatetaan reagoimaan titaanitetrakloridin kanssa.

30 Em. prokatalyyttien korkea titaanipitoisuus aiheuttaa polymeereissa väriongelmia ja korkea ftaalihappoesteripitoisuus aikaansaa polymeereissa ei-toivottuja aromaattisia jäännöksiä.

Keksinnön tavoitteena on aikaansaada aktiivinen ja stereospesifinen prokatalyyttikompositio, jolla on samalla mahdollisimman alhainen titaanin ja ftaalihappoesterin pitoisuus. Tavoite on nyt saavutettu uudella olefiinien polyme-

35 rointiin tarkoitettulla prokatalyyttikompositiolla, jolle

- pääasiassa on tunnusomaista se, mitä sanotaan patenttivaa-  
timuksen 1 tunnusmerkkiosassa. On siis oivallettu, että  
valmistettaessa prokatalyyttikompositiota saattamalla yhteen  
MgCl<sub>2</sub>, alempi alkoholi, titaaniyhdiste ja ftaalihapon este-  
5 ri, suoritetaan samalla mainitun alemman alkoholin ja ftaa-  
lihapon esterin välillä transesteröinti ja käytetään ftaali-  
hapon esterinä, jonka alkoksiryhmässä on vähintään 5 hi-  
liatomia.
- 10 MgCl<sub>2</sub>-kantajaa voidaan käyttää sellaisenaan tai yhdistää se  
silikaan, esim. imeyttämällä silika MgCl<sub>2</sub>:a sisältävällä  
liuoksella tai lietteellä. On myös tärkeää, että käytetty  
MgCl<sub>2</sub> on puhdasta ja vedetöntä. Käytetty alempi alkoholi  
voi olla mikä tahansa C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkanoli. Edullisia alkoholeja  
15 ovat metanoli ja etanoli, erityisesti etanoli.

- Koska ns. replika-ilmion vaikutuksesta katalyyttikantajan  
fysikaalinen rakenne toistuu koko katalyyttikompositiossa  
ja tämä sitten saadussa polymeerituotteessa, on hyvin tärke-  
20 ää saada kantajan fysikaalinen rakenne eli morfologia edul-  
liseksi eli halutun tuotteen kaltaiseksi. Tähän voidaan  
päästä kahta erilaista menettelyä käyttäen, jotka voidaan  
tietysti yhdistääkin: kemiallisesti, siis käsittelemällä  
kantajaa tietyllä tai tietyillä kemikaaleilla, tai fysikaal-  
25 lisesti, so. jauhamalla kantajaa kuulamylyssä tai suihkupu-  
hallusmylyssä.

- Voidaan käyttää myös sellaista menettelyä, jossa tehdään  
ensin kantajan, tässä tapauksessa nimenomaan MgCl<sub>2</sub>:n, ja  
30 alemman alkoholin, kuten etanolin, addukti, joka sulate-  
taan, sula suihkutetaan kaasun avulla kylmään liuottimeen  
tai kylmään kaasuun, jolloin addukti kiteytyy morfologi-  
sesti edulliseen muotoon ja tätä kiteistä adduktia käyte-  
tään katalyyttikantajana (ks. FI-862459).

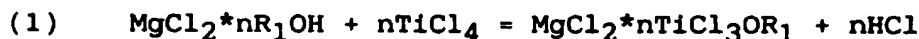
- 35 Keksinnön mukaisen prokatalyyttikomposition valmistuksessa  
käytetty titaaniyhdiste on mielellään orgaaninen tai epäor-  
gaaninen titaaniyhdiste, joka on hapetusasteella 3 tai 4.

- Titaaniyhdisteeseen voidaan tarvittaessa sekoittaa muitakin siirtymämetalliyhdisteitä, kuten vanadiini-, zirkoni-, kromi-, molybdeenin-, volframiyhdisteitä. Titaaniyhdiste on tavallisesti halogenidi tai oksihalogenidi, orgaaninen metallihalogenidi, tai puhtaasti metalliorgaaninen yhdiste, jossa siirtymämetalliin on liittynyt vain orgaanisia ligandeja. Erityisen edullisia ovat titaanin halogenidit, nimenomaan  $TiCl_4$ .
- 10 Käytetyn ftaalihappoesterin alkoksiryhmässä on vähintään 5 hiiliatomia. Koska edellä mainitut hyvät ominaisuudet korostuvat alkoksiryhmän pidentyessä, on edullista, jos ftaalihappoesterin alkoksiryhmässä on vähintään 8 ja mielellään vähintään 10 hiiliatomia. Siten esterinä voidaan käyttää
- 15 mm. propyyliheksyyliiftalaattia (PrHP), jonka alkoksiryhmässä on 6 hiiliatomia, dioktyyliiftalaattia (DOP), jonka alkoksiryhmässä on 8 hiiliatomia, di-isodekyyliiftalaattia (DIDP), jonka alkoksiryhmässä on 10 hiiliatomia, ja ditridekyyliiftalaattia (DTDP), jonka alkoksiryhmässä on 13 hiiliatomia.
- 20 Ftaalihappoesterin ja magnesiumhalogenidin moolisuhde on synteesissä edullisesti suuruusluokkaa n. 0,2.
- On myös edullista, mikäli käytetty ftaalihapon esteri toimii
- 25 katalyyttikomposition ns. elektronidonorina tarkoituksella parantaa saatavan polymeerin aktiivisuutta ja/tai stereospesifisyyttä.
- Transesteröinti voidaan suorittaa esim. valitsemalla sellainen ftaalihappoesteri - alempi alkoholi -pari, joka spontaanisti tai prokatalyyttikompositiota vahingoittamattoman katalyytin avulla transesteröityy katalyytin normaaleissa valmistusolosuhteissa. Usein on kuitenkin välttämätöntä käyttää korotettua lämpötilaa transesteröinnin aikaansaamiseksi. Tällöin on edullista suorittaa transesteröinti lämpötilassa, joka on välillä  $110-150^{\circ}C$  ja edullisesti välillä  $130-140^{\circ}C$ .
- 30
- 35

Koska nestemäisen  $\text{TiCl}_4$ :n kiehumispiste normaalipaineessa on noin  $136^\circ\text{C}$ , käsittely sillä eli ns. titanointi voidaan normaalisti suorittaa vain tätä alemmassa lämpötilassa.

Koska tavallisesti titanointiväliaineena käytetään hiilivetyliuottimia, esim. heptaania, heksaania, tai pentaania, joiden kiehumispiste on huomattavasti alempi, on titanointilämpötila käytännössä alle  $100^\circ\text{C}$ , jossa transesterointia ei tapahdu. Täten tulee transesteroitymisen aikaansaamiseksi edullisesti käyttää korkeammalla kiehuvia liuottimia ja esim. nonaani (kp.  $151^\circ\text{C}$ ) ja dekaani (kp.  $174^\circ\text{C}$ ) ovat suositeltavia. Tällöin voidaan päästä lähemmäs  $\text{TiCl}_4$ :n kiehumispistettä ja jopa ylittää se titanointilämpötilana, jolloin samanaikainen transesterointireaktio tulee mahdolliseksi.

Transesterointi tapahtuu erään suoritustavan mukaan siten, että magnesiumdikloridin ja alemman alkoholin addukti  $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{R}_1\text{OH}$ , jossa  $n$  on 1-6, käsitellään titaaniyhdisteellä, esim. titanoidaan  $\text{TiCl}_4$ :lla, jolloin ilmeisesti tapahtuu reaktio:



Kun donoria, siis ftaalihapon esterinä, lisätään tähän titanoituun kantajaan, syntyy todennäköisesti kaikkien komponenttien muodostama addukti:



Kun tämä addukti voidaan transesteroida yli  $110^\circ\text{C}$ :n ja edullisesti yli n.  $130^\circ\text{C}$ :n lämpötilassa, esteriryhmät  $\text{R}_1$  ja  $\text{R}_2$  vaihtavat paikkaa:



Kun katalyytin jäteaine poistetaan ekstrahoimalla, saadaan kantajan ja esteridonorin addukti, jossa esterin alkoholista peräisin oleva ryhmä on vaihtunut:





5 Mikäli kantajalle jää tarpeeksi paljon titaania, se toimii prokatalyytin aktiivisena osana. Muussa tapauksessa edellä mainitun käsittelyn jälkeen suoritetaan uusi titanointi tarpeeksi korkean titaanipitoisuuden ja siten aktiivisuuden varmistamiseksi. Kaavion (4) titaanierotus koskee lähinnä titaanin epäaktiivista osaa.

10

Esillä olevassa keksinnössä on siis aikaansaatu olefiinien polymerointiin tarkoitettu prokatalyyttikompositio, jonka titaani- ja donoripitoisuus ovat katalyytin aktiivisuuteen nähden alhaiset. Prokatalyyttikompositio sisältää erään  
 15 suoritustyyppien mukaan korkeintaan 2,5 paino-% Ti ja edullisesti korkeintaan 2,0 paino-% Ti. Sen moolisuhde donorin/Mg on edullisesti välillä 0,03-0,06 ja/tai sen donoripitoisuus on välillä 4-6 paino-%. Keksinnön erään suoritustyyppien mukaan ftaalihappoesterin alkoksiryhmässä on  
 20 vähintään 8 hiiliatomia ja prokatalyyttikompositiion aktiivisuus käytettäessä trietyylialumiinia katalyyttinä ja sykloheksyyli- ja metyyli- ja dimetoksisilaania ulkoisena donorina on vähintään noin 800 kg PP/g Ti.

25 Keksinnön mukainen olefiinin polymerointiin tarkoitettu prokatalyyttikompositio valmistetaan edullisesti

- a) saattamalla  $\text{MgCl}_2$ :n ja alemman alkoholin addukti reagoimaan  $\text{TiCl}_4$ :n kanssa,
- 30 b) saattamalla vaiheen a) tuote reagoimaan ftaalihapon esterin kanssa olosuhteissa, joissa tapahtuu ftaalihapon esterin ja alemman alkoholin välillä transesteröinti,
- c) pesemällä tuote
- d) saattamalla vaiheen c) lopputuote valinnaisesti reagoimaan  $\text{TiCl}_4$ :n (eli toinen käsittely  $\text{TiCl}_4$ :lla) kanssa.
- 35

Keksintö koskee myös edellä kuvatun prokatalyyttikompositiion käyttöä propeenin polymeroimiseen siten, että polymerointi

suoritetaan organometallisen kokatalyytin, kuten trialempialkyyli-alumiinin, ja edullisesti sykloheksyylimetyylidimetoksisilaanin tapaisen ulkoisen donorin läsnäollessa. Syntyvä polymeeri sisältää mm. vähän titaania ja donoria ja

5 muistuttaa morfologisesti käytettyä katalyyttikompositiota.

Seuraavassa esitetään esimerkkitapauksena olefiinien polymerointimenetelmä, jossa propeenä polymeroidaan katalyyttikompositiolla, jossa kantajana käytetään suihkukiteytettyä  $\text{MgCl}_2 \times 3 \text{ EtOH}$  -adduktia, joka on sitten titanoitu  $\text{TiCl}_4$ :lla hiilivetyliuotuksessa eripituisten dialkyyli-ftalaattien läsnäollessa. Siten saadun prokatalyyttikomposition ja trialkyyli-alumiinikokatalyytin (trietyyli-alumiini TEA) sekä ulkoisen donorin (sykloheksyylimetyylidimetoksisilaani CMMS) avulla polymeroitiin propeenä hiilivetyliuotuksessa. Jos käytetään riittävän korkeaa titanointilämpötilaa, tapahtuu transesteröityminen kantaja-adduktista peräisin olevien etoksiryhmien ja donorin pitkien alkyyli-ryhmien välillä, ja donoriyhdisteeksi tulee dietyyli-ftalaatti (DEP).

10

15

20

Seuraavat esimerkit on ainoastaan tarkoitettu valaisemaan keksintöä.

EsimerkitTutkitut donorit

Koesarjassa tutkittiin 5 donoria. Ne on kaikki esitetty taulukossa 1. Tutkitut donorit olivat propyyliheksyylliftalaatti (PrHP), dioktyylliftalaatti (DOP), di-isodekyylliftalaatti (DIDP) ja ditridekyylliftalaatti (DTDP). Tämän lisäksi koesarjaan otettiin myös di-isobutyyliftalaatti (DIBP).

10 Taulukko 1Tutkitut sisäiset donorit

Koe	Alkyyyliryhmän pituus	Donori	Moolimassa g/mol	Tiheys g/ml
15				
1	4	DIBP	278	1,00
2	6	PrHP	292	0,95
3	8	DOP	390	0,96
4	10	DIDP	446	0,96
20	5	DTDP	530	0,91

Katalyyttisynteesi

0,1 moolia  $MgCl_2 \times 3 EtOH$  suspendoitiin inerteissä olosuhteissa 250 ml:aan reaktorissa olevaa dekaania. Liuos jäähdytettiin lämpötilaan  $-15^\circ C$  ja 300 ml kylmää  $TiCl_4$  lisättiin. Sitten lämmitettiin hallitusti lämpötilaan  $+20^\circ C$ . Tässä lämpötilassa lisättiin 0,02 moolia sisäistä donoria. Kaikissa katalyyttisynteesissä donorin ja  $MgCl_2$ :n välinen moolisuhde oli 0,2. Kun kaikki synteesireagenssit olivat läsnä, lämpötila nostettiin  $135^\circ C$ :een. Sekä ensimmäinen että toinen titanointi suoritettiin tässä lämpötilassa. Katalyyttisynteesi päätettiin suorittamalla reaktioseokselle pesu.

Syntyvän prokatalyytin hiukkaskoon selvittämiseksi mitattiin tuotteen hiukkaskokojakautuma ja otettiin jokaisesta näytteestä mikroskooppikuvat. Sen lisäksi prokatalyytin kemiallinen koostumus mitattiin analysoimalla niiden Ti-, Mg- ja

donoripitoisuudet. Otettiin myös röntgendiffraktiospektrit kiderakenteessa tapahtuvien muutosten tutkimiseksi.

### Koepolymerointi

- 5 Kaikille katalyyteille suoritettiin koepolymerointi seuraavissa polymerointiolosuhteissa. Reaktioastiana käytettiin kahden litran penkkireaktoria. Koepolymeroinnissa käytettiin 20-30 mg prokatalyyttiä. Tämä määrä sekoitettiin yhteen 620  $\mu$ l:n kanssa trietyylialumiinia ja 200  $\mu$ l:n kanssa CMMS:n
- 10 25-%:ista liuosta 30 ml:ssa heptaania. Polymeroinnit suoritettiin lämpötilassa  $+70^{\circ}\text{C}$  ja propeenimonomeeripaineessa 10 bar. Vedyn osapaine oli polymeroinnin aikana 0,2 bar. Polymerointi kesti 3 tuntia. Kokeen alussa tapahtui prepolymerointi niiden 10 minuutin aikana, jolloin lämpötila ja paine
- 15 nousivat toivottuihin polymerointiolosuhteisiin. Aktiivisuus mitattiin polymerointisaannon perusteella. Polymeerin liukoinen osa mitattiin haihduttamalla mitattu osuus polymerointiliuoksesta. Käyttämällä näitä standardipolymerointiolosuhteita valmistettiin polymeerimateriaali, jonka MFR
- 20 (sulaindeksi) oli noin 8.

### Polymerointipanosten karakterisointi

- 25 Kaikkien polymerointiajojen irtotiheys ja hiukkaskokojakautuma (PSD) mitattiin. Isotaktisuus mitattiin heptaanieluoinnin avulla ja isotaktisuusindeksi määritettiin haihdutusjäännösmittauksista saaduista tuloksista. Sulaindeksi mitattiin lämpötilassa  $230^{\circ}\text{C}$  käyttäen 2,16 kg:n painoa. Jatkodokumentointi- ja vertailutarkoituksia varten kaikista polymeeripanoksista otettiin mikroskooppikuvat. Differentiaali-
- 30 pyyhkäisykalorimetrikäyriä (DSC-käyriä) otettiin materiaalin sulakäyttäytymisen karakteroimiseksi. Ominaispinta-ala ja huokostilavuusjakautuma mitattiin Hg-porosimetrilaitteiston avulla.

### TULOKSET

35 Taulukossa 2 on esitetty kaikkien katalyyttien ja vastaavien polymeerien koodit.

Taulukko 2

Tutkimuksessa käytettyjen katalyyttien ja polymeerien symbolit

5	Ftaalihappoeste- rin alkyyliryhmän pituus	Katalyytin symboli	Polymerin symboli
	4	C-C-4	1 PP-C-4
10	6	C-C-6	2 PP-C-6
	8	C-C-8	3 PP-C-8
	10	C-C-10	4 PP-C-10
	13	C-C-13	5 PP-C-13

15

Katalyytin titaanipitoisuus

Taulukkoon 3 on merkitty katalyyttien magnesium- ja titaanipitoisuudet. Titaanipitoisuus on myös esitetty kuvassa 1. Tulokset osoittivat, että Mg-pitoisuuden säilyessä oleellisesti muuttumattomana havaittiin katalyyttisarjassa systemaattinen Ti-pitoisuuden lasku. Mitä pitempi oli elektronidonori-alkoksyryhmän alkyyliketju, sitä pienempi oli lopullisen prokatalyytin Ti-pitoisuus. Sarjan viimeisen katalyytin Ti-pitoisuus oli 1,6 paino-%. Tämä on 60 % pienempi arvo kuin se 4 %:n arvo, joka saavutettiin standardisynteessissä, ja jopa 30 % alempi kuin kaupallisista korkeasaantokatalyyteistä löydetty titaanipitoisuus. Nämä tulokset osoittivat, että transesteröinnin ja  $TiCl_3 \cdot x OEt$ :n pesutehon yhdistäminen toimii paremmin käytettäessä korkeampia ftaalihappoestereitä.

30

Taulukko 3Katalyyttien Mg- ja Ti-pitoisuus

	Alkyyliketjun pituus	Mg (%)	Ti (%)
5	4	18,1	2,4
	6	20,8	2,2
	8	22,0	1,9
	10	20,0	1,9
10	13	17,3	1,6

Katalyyttisynteesin katalyyttisaanto

- 15 Taulukkoon 4 on merkitty kunkin katalyyttisynteesin vastaavat katalyyttisaannot ja tulokset on esitetty graafisesti kuvassa 2. Havaittavissa on sama trendi kuin ensimmäisessä mittauksessa, nimittäin että ftalaattialkyyliketjun kasvaessa ja titaanipitoisuuden pienetessä myös katalyytin saanto pienenee. Saannon pieneminen on hyvin vähäistä, ainoastaan noin 25 % ja selittyy katalyytin  $\text{TiCl}_4$ -pitoisuuden laskulla ja sillä painovähennyksellä, joka tapahtuu korkean moolimassan omaavan elektronidonoriin vaihtuessa pienemmän moolimassan omaavaan elektronidonorin.
- 20 Katalyyttisaannon väheneminen selittyy myös kokonaisdonoripitoisuuden vähentymisellä.

Taulukko 4Katalyyttisynteesin katalyyttisaanto

	Alkyyli-ryhmän pituus	Saanto (g)
30	4	13,3
	6	10,0
	8	12,4
35	10	9,1
	13	9,2

Katalyyttien donoripitoisuus

- 40 Katalyyttien donorikoostumus mitattiin nestekromatometrisesti HPLC-menetelmällä. Tulokset on lueteltu taulukossa 5 ja ne on esitetty graafisesti kuvassa 3. Kaikissa katalyyteissä havaittiin pieni fraktio sekaestereitä sekä pieni fraktio ftaalihappoanhydridiä. Kuten kuvasta 3 ilmenee,

transesteröinti ei ollut täydellinen koesarjan ensimmäisen katalyytin kohdalla. DIBP:n transesteröitymisaste oli ainoastaan 70 %. Se tarkoittaa, ettei DIBP transesteröidy täysin lämpötilassa 135°C. Kaikissa muissa synteeseissä transesteröityminen oli täydellistä. Niiden tuotteista löytyi vain jäljet alkuperäisestä esteristä. Katalyyteistä löydetyn transesteröidyn dietyyliftalaatin DEP:n määrä oli noin vakio ja lähellä 5 %. Tämä vastaa D/Mg-suhdetta 0,03-0,04 (D = donori), mikä on jopa alempi arvo kuin mitä saavutettiin DIBP:n transesteröityessä lämpötilassa 143°C.

Nämä tulokset osoittavat, että transesteröiminen paranee jos ftaalihappoestereissä käytetään pitempiä alkyyliketjuja. Samalla ilmenee, että saavutetaan alhainen elektronidonori/-MgCl<sub>2</sub>-moolisuhde.

#### Taulukko 5

Katalyyttien donorikoostumus. PA = happoanhydridi ja  
IE = transesteröinnin aikana syntyvät sekaesterit

20

	Alkyyli-ryhmän pituus	Alkuperäinen (%)	DEP (%)	PA (%)	IE (%)
	4	3,6	4,0	1,3	1,0
25	6	0,2	5,3	0,3	0,9
	8	0,3	4,8	0,7	0,4
	10	0,4	5,3	1,1	0,5
	13	0,2	5,9	0,7	0,4

30

#### Katalyyttien hiukkaskokojakautuma (PSD)

Katalyyttien PSD mitattiin myös ja tulokset on merkitty taulukkoon 6. Kuvassa 4 on esitetty osan, jossa oli yli 90 % hiukkasista, keskimääräinen hiukkashalkaisija donorin alkyyliketjun pituuden funktiona. Tulokset osoittavat, että donorikoostumusten muuttuessa myös PSD muuttui suuresti. Samalla voitiin todeta, että katalyyttihiukkaset agglomeroituivat käytettäessä korkeampia ftaalihappoestereitä. Tämä agglomeroituminen näkyy kuvien 5, 6 ja 7 PSD-käyristä sekä kuvien 8, 9 ja 10 mikroskooppikuvista. Tulokset osoittivat myös, että agglomeroituminen vähentyi hieman korkeimmilla

40

ftaalihappestereillä. Käyttämällä DIDP:a (C = 10) saatiin hyvin kauniin muotoisia katalyyttihiukkasia, joiden halkaisija oli noin 140 um. Tämä ilmenee kuvasta 10.

##### 5 Taulukko 6

##### Katalyyttien hiukkaskokojakautuma

	Alkyyyliryhmän pituus	D (0,9) $\mu\text{m}$	D (0,5) $\mu\text{m}$	D (0,1) $\mu\text{m}$
10	4	117	62	34
	6	127	68	36
	8	218	76	17
	10	138	56	18
15	13	140	69	36

##### Katalyyttien röntgendiffraktiospektrit

Transesteröinnin tuloksena syntyi uusi prokatalyyttirakenne, joka ilmenee 13-15°:ssa olevasta kaksoishuipusta. Korkeampien ftalaattiesterien vaikutuksen seuraamiseksi röntgenkaaviot otettiin koesarjan kaikista katalyyteistä. Taulukossa 7 on lueteltu kaavioista johdetut kidedimensiot ja tulokset on myös esitetty kuvassa 11. Tuloksien mukaan kideleveni systemaattisesti esterin alkyyliketjun pidentyessä. DTDP:lla saavutettiin 25 % leveämmät kiteet kuin mitä saavutettiin DIBP:lla.

Kuvassa 12 on esitetty katalyytin C-C-6 röntgendiffraktiospektri. Kaavion mukaan  $\text{MgCl}_2$ -kidehilassa esiintyy uudelleenkiteytymistä, mikä ilmenee kohdissa 30° ja 35° tapahtuvana kidehuipun terävöitymisestä. Kohdassa 13-15° tapahtuva kaksoishuipun muodostuminen on myös nähtävissä.

35



Taulukko 7Katalyyttien  $MgCl_2$ -materiaalin kidedimensiotLeikkaustasot

5	Alkyyyliryhmän pituus	Korkeus (nm)	Leveys (nm)	Kasvu (%)
	4	1,8	7,9	0
	6	2,1	7,9	0
10	8	1,9	8,4	6
	10	2,3	9,3	18
	13	2,2	9,8	24

15 Katalyyttien pinta-ala ja huokostilavuus

Katalyyteistä mitattiin sekä pinta-ala että huokostilavuus. Tulokset on lueteltu taulukossa 8. Tuloksien mukaan katalyytin pinta-ala säilyi lähes muuttumattomana riippumatta synteesissä käytetystä donorista. Saavutettu ominaispinta-ala oli suuruusluokkaa noin  $300 \text{ m}^2/\text{g}$ . Huokostilavuus sen sijaan kasvoi siirryttäessä pitempiketjuisiin donoreihin. Sarjan viimeisessä katalyytissä havaittiin jopa 60 %:n nousu. Huokostilavuuden kasvu on osittain selitettävissä katalyyttihiukkasten agglomeroitumisella.

25

Taulukko 8Katalyyttien ominaispinta-ala ja huokostilavuudet

30	Alkyyyliryhmän pituus	Pinta-ala ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Huokostilavuus ( $\text{ml/g}$ )
	4	348	0,524
	6	316	0,738
	8	311	0,581
35	10	339	0,776
	13	292	0,814

Katalyyttien aktiivisuus

40 Kaikki katalyytit koepolymeroitiin em. olosuhteissa. Tulokset on esitetty taulukossa 9 ja kuvassa 13. Katalyytin ja polymeerin painoon perustuva aktiivisuus säilyi vakiona koko katalyyttisarjalle ja oli noin  $16 \text{ kg/g}$  kat. Ilmaistuna yksikössä  $\text{kg PP/g Ti}$  aktiivisuus nousi systemaattises-

ti. Tämä johtui siitä, että Ti-pitoisuus laski vastaavasti siirryttäessä korkeampiin ftaalihappoestereihin. Niinpä sarjan viimeiselle katalyytille saatiin aktiivisuusarvo 1019 kg PP/g Ti. Käytettäessä dekaania aktivointiväliaineena katalyytin aktiivisuus oli hieman pienempi.

#### Taulukko 9

##### Katalyyttien aktiivisuus

10	Alkyyli-ryhmän pituus	Aktiivisuus (kg PP/g cat.)	Aktiivisuus (kg PP/g Ti)
	4	16,6	692
	6	15,6	709
15	8	16,2	853
	10	16,6	874
	13	16,3	1019

20

##### Polymeerien hiukkaskokojakautuma (PSD)

Taulukossa 10 on esitetty polymeerien PSD yhdessä hienojakeen eli alle 1 mm:n hiukkasten kokonaismäärän kanssa. Hienojakeen määrä on myös esitetty graafisesti kuvassa 17.

25

Polymeerien PSD-tulokset noudattavat samaa kaavaa kuin katalyyttien PSD-tulokset. Tämä näkyy kuvien 14, 15 ja 16 PSD-diagrammeista.

30

#### Taulukko 10

##### Polymeerien hiukkaskokojakautuma

Alkyyli- lin pituus/ C-ato- mien luku	Sen materiaalin osuus (paino-%), jonka halkaisija d (mm) on seuraavien arvojen rajoissa:						
määrä	d>2,0	2,0>d	1,0>d	0,5>d	0,18>d	0,1>d	d<0,056
	>1,0	>0,5	>0,18	>0,1	>0,056		
4	12,0	67,4	18,5	1,8	0,2	0,1	20,6
6	10,7	71,3	17,7	0,2	0,1	0,0	18,0
8	95,0	3,1	1,1	0,5	0,2	0,1	1,9
10	14,6	69,4	15,5	0,5	0,2	0,0	16,0
13	52,1	30,4	17,1	0,2	0,1	0,1	17,5

45

Polymeerien irtotiheys

Irtotiheys väheni käytettäessä korkeampia ftaalihappoestereitä transesteröintisynteessissä. Tulokset on lueteltu taulukossa 11 ja esitetty kuvassa 18.

5

Taulukko 11Polymeerien irtotiheys

	<u>Alkyyliiryhmän pituus</u>	<u>Irtotiheys (g/ml)</u>
10	4	0,46
	6	0,44
	8	0,33
	10	0,37
15	13	0,39

Polymeerien sulaindeksi

Esterin ketjunpituudella ei ollut suurta merkitystä sulaindeksiin. Tulokset on esitetty taulukossa 12.

20

Taulukko 12Polymeerien sulaindeksi

	<u>Alkyyliiryhmän pituus</u>	<u>Sulaindeksi (2,16 kg)</u>
25	4	10,5
	6	9,3
	8	10,0
	10	7,3
30		

Polymeerien molekyylipaino

Mitään systemaattisia molekyylipainojakautuman muutoksia ei voitu havaita esterien muuttuessa. Kaikki tulokset on lueteltu taulukossa 13. Tulokset vastaavat standardipolymeroinnista normaalisti saatuja tuloksia.

35

Taulukko 13Polymeerien molekyylipainojakautuma

	Alkyyli-ryhmän pituus	Mn	Mw	Mv	D
5	4	58 100	273 000	223 000	4,7
	4	58 800	274 000	222 000	4,7
10	6	56 000	281 000	225 000	5,2
	6	55 200	289 000	233 000	5,2
15	8	60 100	273 000	221 000	4,6
	8	60 700	279 000	228 000	4,6
20	10	73 800	331 000	269 000	4,5
	10	74 600	334 000	270 000	4,5

Polymeerien DSC-mittaustulokset

25 Taulukossa 14 on lueteltu polymeerien sulamispisteet, kiteytymispisteet ja kiteisyysprosentit. Tässäkään ei voitu havaita mitään systemaattista riippuvuutta käytetyistä esteleistä. Sulamispiste on noin 161°C ja kiteytymislämpötila noin 114°C. Kiteisyys oli noin 51-52 %. Kuvissa 19, 20 ja 21 on esitetty muutama sulamiskäyrä.

30  
35

Yleensä voidaan sanoa, että katalyytin titanointilämpötilan ja kiteytymislämpötilan välillä vallitsee korrelaatio. Korkeampi titanointilämpötila antaa puhtaampaa katalyyttiä ja homogeenisempaa polypropeenä. Tämä taas osaltaan lisää polymeerin kiteisyyttä ja alentaa sen kiteytymislämpötilaa. Kuvassa 22 on kaaviomaisesti esitetty korrelaatio katalyytin titanointilämpötilan ja polymeerin kiteytymislämpötilan välillä.

Taulukko 14

Polymeerien sulamislämpötila, kiteytymislämpötila ja kiteisyysprosentti

5	Alkyyli-ryhmän Kiteisyys pituus	(°C)	Sulamispiste (°C)	Kiteytymispiste (%)
	4	161,6	114,1	51,4
10	6	161,0	113,5	50,7
	8	161,6	113,4	51,8
	10	161,6	114,7	52,7
	13	158,3, 164,3	114,8	51,9

15

Polymeerien ominaispinta-ala- ja huokostilavuusjakautuma

Taulukossa 15 on esitetty pinta-ala- ja huokostilavuusmittauksen tulokset. Mittaukset suoritettiin Hg-porosimetrilaitteistolla. Tulokset vastasivat vastaavilla katalyyteillä saatuja tuloksia. Kuten kuvasta 23 ilmenee, huokosten ominaispinta-ala vähenee vain hiukan käytettäessä korkeampia ftaalihappoesteriteitä transesteröintisynteessissä. Huokostilavuus taas nousi kuvan 24 mukaisesti lineaarisesti ftaalihappoesterin alkyyli-  
 20 ketjun pituuden mukaan. Lisäys oli noin 100 % sarjan viimeisen  
 25 polymeerin kohdalla verrattuna sarjan ensimmäiseen polymeeriin  
 Kuvan 25 mukaan DIDP lisäsi suuresti isohuokoisen fraktion  
 (10-100 µm) osuutta, kun taas DTDP lisäsi pienten huokosten  
 (1-10 µm) osuutta.

30

Taulukko 15

Polymeerien ominaispinta-ala, huokostilavuus ja huokosten mediaanihalkaisija

35	Alkyyli-ryhmän pituus	(m <sup>2</sup> /g)	Pinta-ala (ml/g)	Huokosvolyymi (µm)	Huokosen hal- kaisija (µm)
	4	53,5	0,22	1,2	
	6	52,4	0,25	4,9	
40	8	58,5	0,24	1,5	
	10	46,0	0,35	26,3	
	13	41,2	0,41	18,8	

Patenttivaatimukset

1. Olefiinien polymerointiin tarkoitettu prokatalyyttikompositio, joka on valmistettu saattamalla yhteen  $MgCl_2$ , alempi alkoholi, titaaniyhdiste ja ftaalihapon esteri, **tunnettu** siitä, alemman alkoholin ja ftaalihapon esterin välillä on suoritettu transesterointi, jolloin ftaalihappoesterin alkoksiryhmässä on vähintään viisi hiiliatomia.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen prokatalyyttikompositio, **tunnettu** siitä, että käytetään ftaalihapon esterää, jonka alkoksiryhmässä on vähintään 8 ja edullisesti vähintään 10 hiiliatomia.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen prokatalyyttikompositio, **tunnettu** siitä, että esterinä käytetään propyyliheksyyliiftalaattia (PrHP), dioktyyliiftalaattia (DOP), diisodekyyliiftalaattia (DIDP) ja/tai ditridekyyliiftalaattia (DTDP).
4. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 3 mukainen prokatalyyttikompositio, **tunnettu** siitä, että transesterointi suoritetaan lämpötilassa, joka on välillä  $110-150^{\circ}C$ , edullisesti välillä  $130-140^{\circ}C$ .
5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen 1, 2 tai 3 mukainen prokatalyyttikompositio, **tunnettu** siitä, että transesterointi suoritetaan liuottimessa, jonka kiehumispiste ylittää transesterointilämpötilan, esim. nonaanissa tai dekaanissa.
6. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen prokatalyyttikompositio, **tunnettu** siitä, että alempana alkoholina käytetään etanolia.
7. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen prokatalyyttikompositio, **tunnettu** siitä, että titaaniyhdiste on  $TiCl_4$ .

8. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen prokatalyyttikompositio, tunnettu siitä, että se sisältää korkeintaan 2,5 paino-% Ti, edullisesti korkeintaan n. 2,0 paino-% Ti.

5

9. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen prokatalyyttikompositio, tunnettu siitä, että sen moolisuhde donori/Mg on välillä 0,03-0,04 ja/tai sen donoripitoisuus on välillä 4-6 paino-%.

10

10. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen prokatalyyttikompositio, tunnettu siitä, että ftaalihappoesterin alkoksiryhmässä on vähintään kahdeksan hiiliatomia ja prokatalyyttikomposition aktiivisuus käytettäessä trietyylialumiinia kokatalyyttinä ja sykloheksyyylimetyylidimetoksisilaa-  
15 nia ulkoisena donorina on vähintään 800 kg PP/g Ti.

20

11. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen prokatalyyttikompositio, tunnettu siitä, että se on valmistettu

a) saattamalla  $MgCl_2$ :n ja alemman alkoholin addukti reagoimaan titaaniyhdisteen kanssa,

b) saattamalla vaiheen a) tuote reagoimaan ftaalihapon esterin kanssa olosuhteissa, joissa tapahtuu ftaalihapon esterin ja alemman alkoholin välillä transesteröinti,

25

c) pesemällä tuote ja

d) saattamalla vaiheen c) lopputuote valinnaisesti reagoimaan titaaniyhdisteen (eli toinen käsittely) kanssa.

30

12. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukaisen prokatalyyttikomposition käyttö propeenin polymeroimiseen siten, että polymerointi suoritetaan organometallisen kokatalyytin, kuten trialkyyialumiinin ja edullisesti sykloheksyyylimetyylidimetoksisilaanin tapaisen ulkoisen donorin läsnäollessa.

Patentkrav

1. För polymerisation av olefiner avsedd prokatalysator-  
komposition, som framställts genom att förena  $MgCl_2$ , en låg-  
re alkohol, en titanförening och en ftalsyraester, **känne-**  
5 **tecknad** av att den lågre alkoholen och ftalsyraestern trans-  
esterifierats, varvid ftalsyraesterns alkoxigrupp har åt-  
minstone 5 kolatomer.

2. Prokatalysatorkomposition enligt patentkravet 1, **känne-**  
10 **tecknad** av att alkoxigruppen hos den använda ftalsyraestern  
har åtminstone 8 och företrädesvis åtminstone 10 kolatomer.

3. Prokatalysatorkomposition enligt patentkravet 1 eller  
2, **kännetecknad** av att den använda estern är propylhexyl-  
15 ftalat (PrHP), dioktylftalat (DOP), diisodekylftalat (DIDP)  
och/eller ditridekylftalat (DTDP).

4. Prokatalysatorkomposition enligt patentkravet 1, 2 el-  
ler 3, **kännetecknad** av att transesterifieringen utförs vid  
20 en temperatur, som är mellan  $110^{\circ}C$  och  $150^{\circ}C$ , företrädesvis  
mellan  $130^{\circ}C$  och  $140^{\circ}C$ .

5. Prokatalysatorkomposition enligt något av de föregående  
patentkraven 1, 2 eller 3, **kännetecknad** av att transesteri-  
25 fieringen utförs i ett lösningsmedel, vars kokpunkt översti-  
ger transesterifieringstemperaturen, exempelvis i nonan el-  
ler dekan.

6. Prokatalysatorkomposition enligt något av de föregående  
patentkraven, **kännetecknad** av att den använda lågre alkoho-  
30 len är etanol.

7. Prokatalysatorkomposition enligt något av de föregående  
patentkraven, **kännetecknad** av att titanföreningen är  $TiCl_4$ .

8. Prokatalysatorkomposition enligt något av de föregående  
patentkraven, **kännetecknad** av att den innehåller högst 2,5  
35 vikt-% Ti, företrädesvis högst ca. 2,0 vikt-% Ti.



9. Prokatalysatorkomposition enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknad** av att dess molförhållande donor/Mg är mellan 0,03 och 0,04 och/eller dess donorhalt är mellan 4 och 6 vikt-%.

5

10. Prokatalysatorkomposition enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknad** av att ftalsyraesterns alkoxigrupp har åtminstone 8 kolatomer och att prokatalysatorkompositionens aktivitet vid användning av trietylaluminium som kokatalyt och cyklohexylmetyldimetoxisilan som yttre donor är åtminstone 800 kg PP/g Ti.

10

11. Prokatalysatorkomposition enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknad** av att den framställts genom

15

a) att omsätta en addukt av  $MgCl_2$  och den lägre alkoholen med en titanförening,

b) att omsätta produkten från steget a) med en ftalsyraester vid förhållanden, där ftalsyraestern och den lägre alkoholen transesterifieras,

20

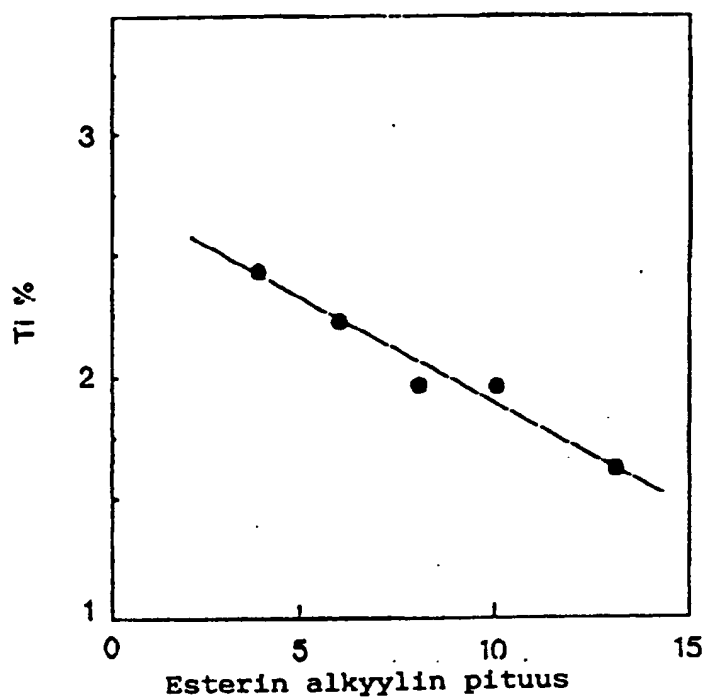
c) att tvätta produkten, och

d) att eventuellt omsätta slutprodukten ur steget c) med en titanförening (mao. den andra behandlingen).

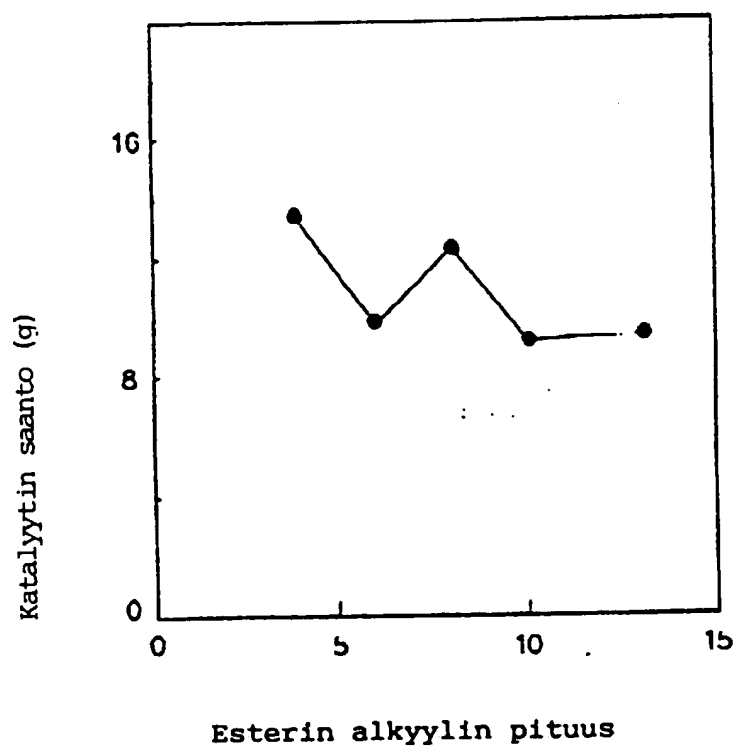
25

12. **Användning** av en prokatalysatorkomposition enligt något av de föregående patentkraven för polymerisation av propen så, att polymerisationen utförs i närvaro av en organometallisk kokatalysator som ett trialkylaluminium och företrädesvis en yttre donor såsom cyklohexylmetyldimetoxisilan.

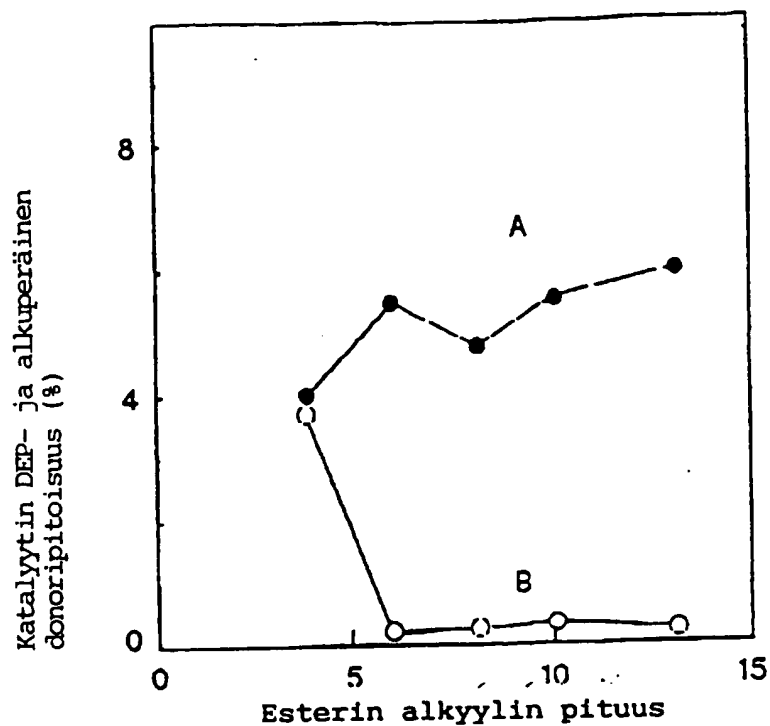
88047



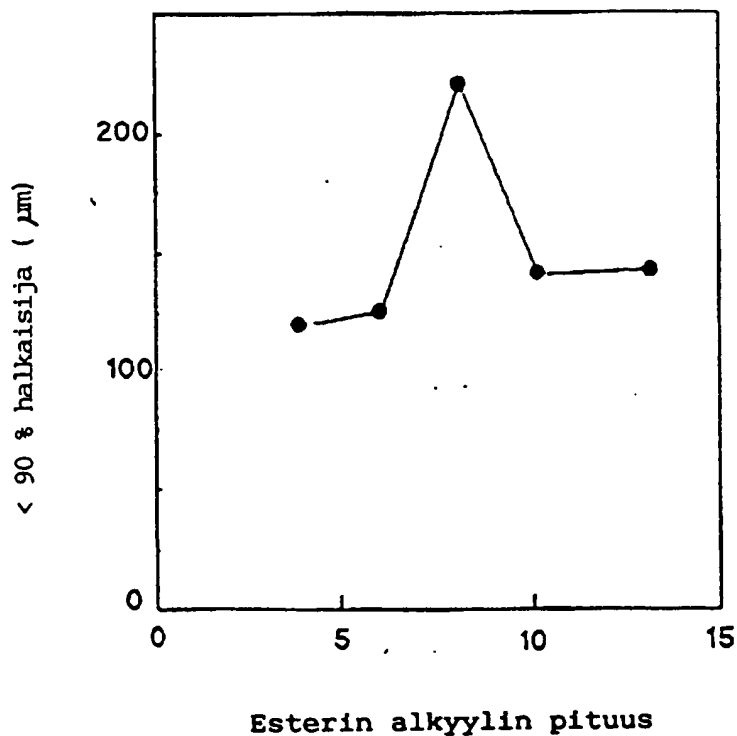
Kuva 1. Katalyyttien Ti-pitoisuus donorin alkyyliryhmän ketjunpituuden funktiona.



Kuva 2. Katalyyttisynteesin kokonaiskatalyyttisaanto donorin alkyyliryhmän ketjunpituuden funktiona.

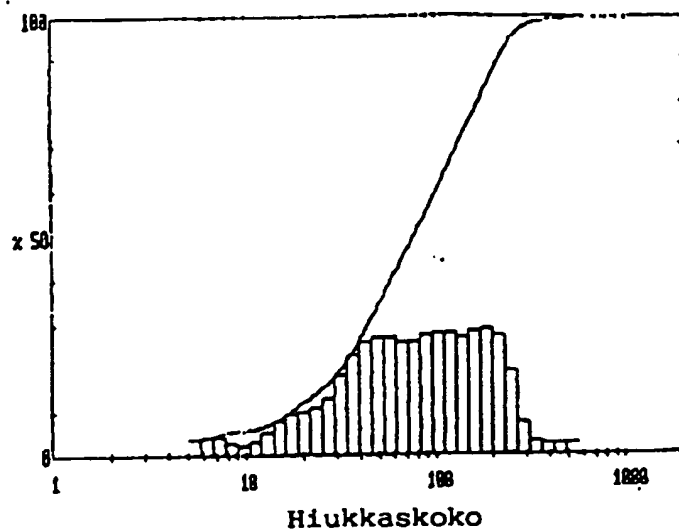


Kuva 3. Transesteröidyn donorin DEP(A) ja alkuperäisten donorien (B) katalyyttisynteesissä syntyneet konsentraatiot

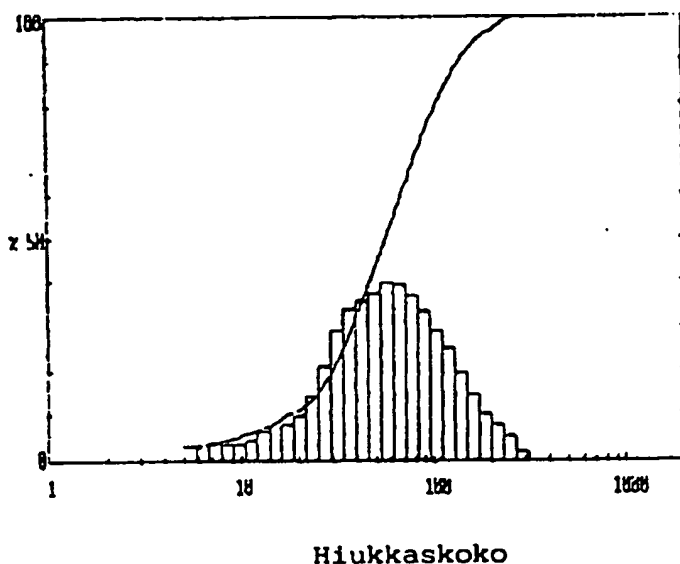


Kuva 4. Suuren hiukkasfraktion (< 90 %) halkaisija donorin alkyyliryhmän ketjunpituuden funktiona

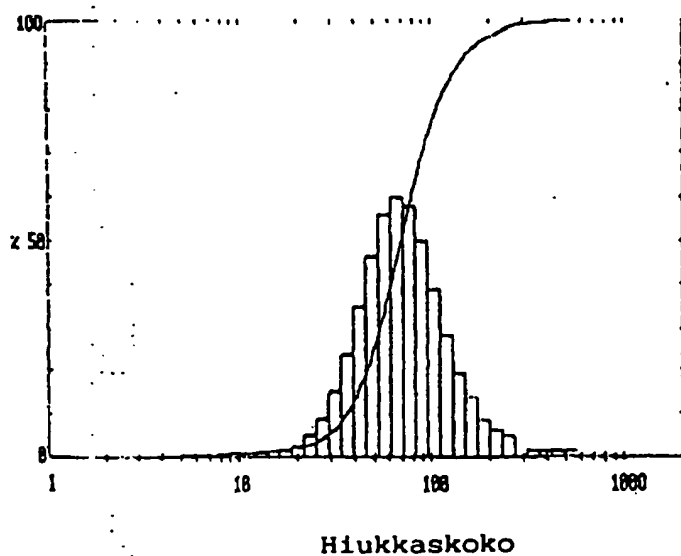
88047



Kuva 5. Katalyytin hiukkaskokojakautuma, kun oktyyli-ftalaattia ( $C = 8$ ) käytettiin sisäisenä donorina

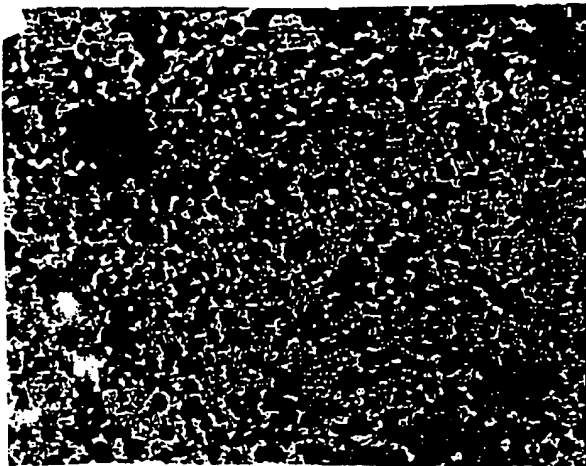


Kuva 6. Katalyytin hiukkaskokojakautuma, kun dekyyli-ftalaattia ( $C = 10$ ) käytettiin sisäisenä donorina

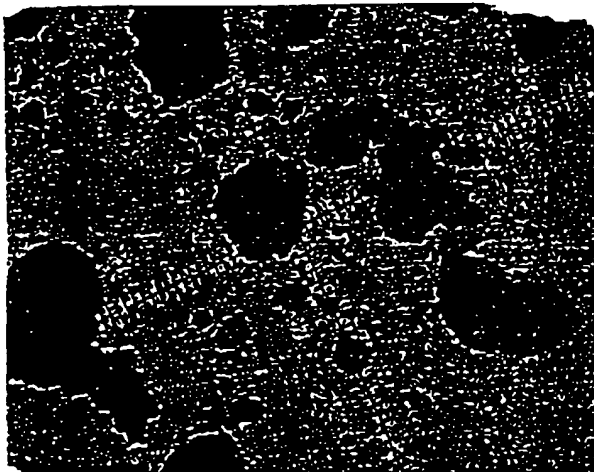


Kuva 7. Katalyytin hiukkaskokojakautuma, kun tridekyyliftalaattia ( $C = 13$ ) käytettiin sisäisenä donorina

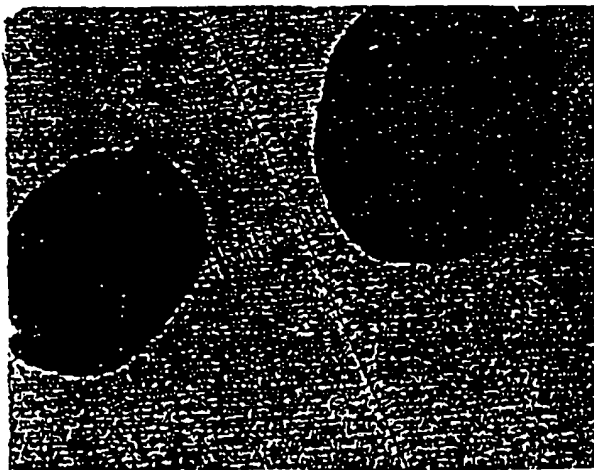
88047



Kuva 8. Katalyytin C-C-4  
mikroskooppikuva. C = 4,  
yksikkö = 25  $\mu\text{m}$

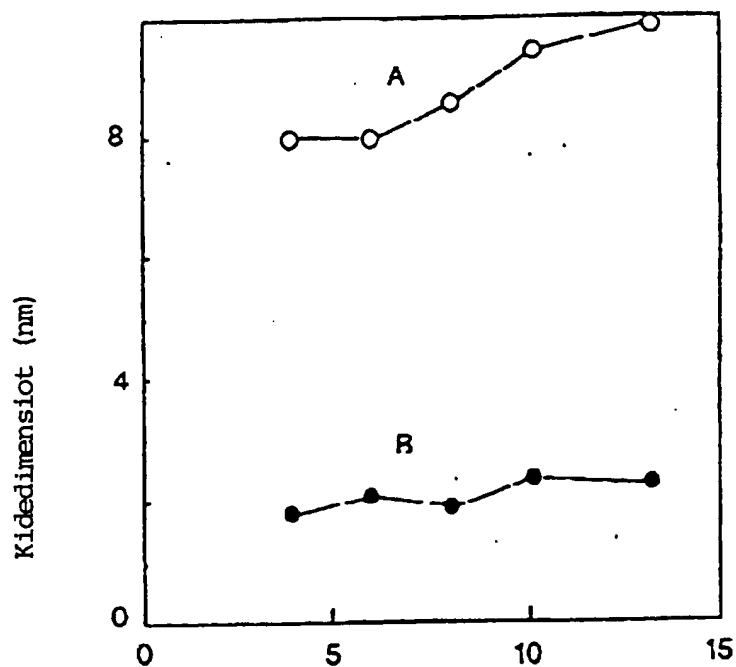


Kuva 9. Katalyytin C-C-8  
mikroskooppikuva. C = 8,  
yksikkö = 50  $\mu\text{m}$



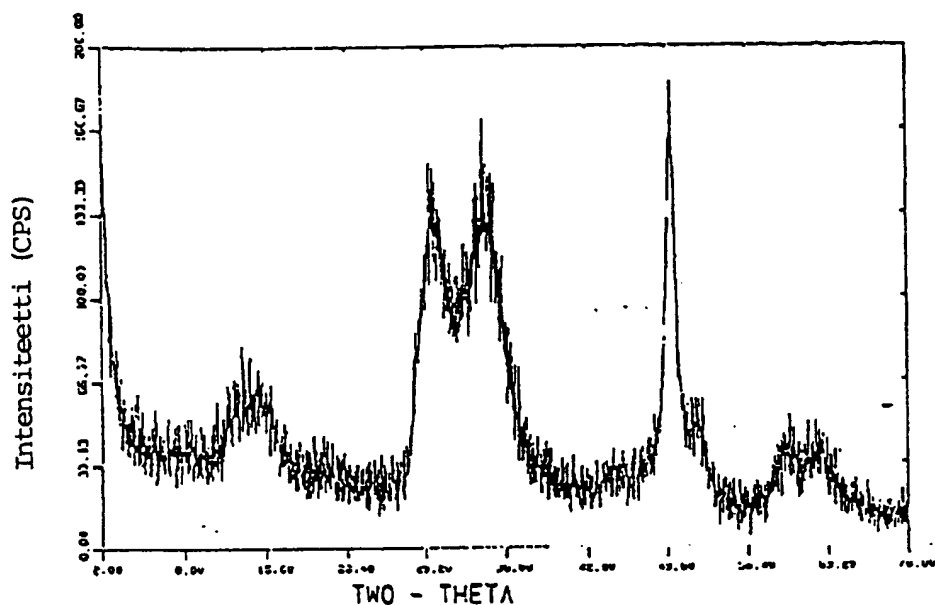
Kuva 10. Katalyytin C-C-10  
mikroskooppikuva. C = 8  
yksikkö = 50  $\mu\text{m}$

88047

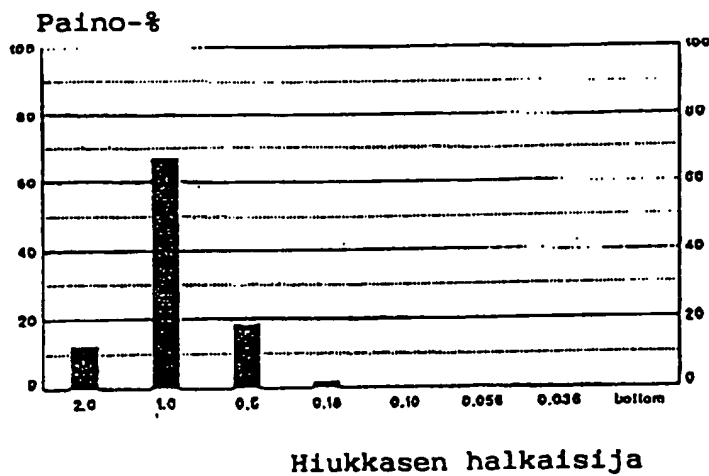


Esterin alkyylin pituus

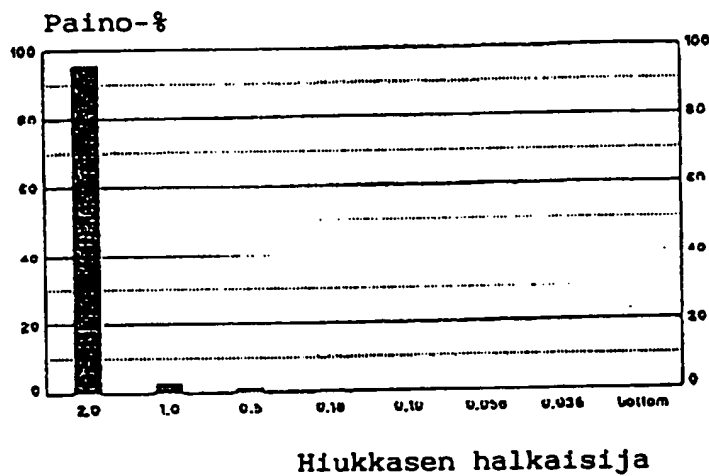
Kuva 11.  $\text{MgCl}_2$ -kiteen leveys (A) ja korkeus (B) donorin alkyyliryhmän ketjun pituuden funktiona



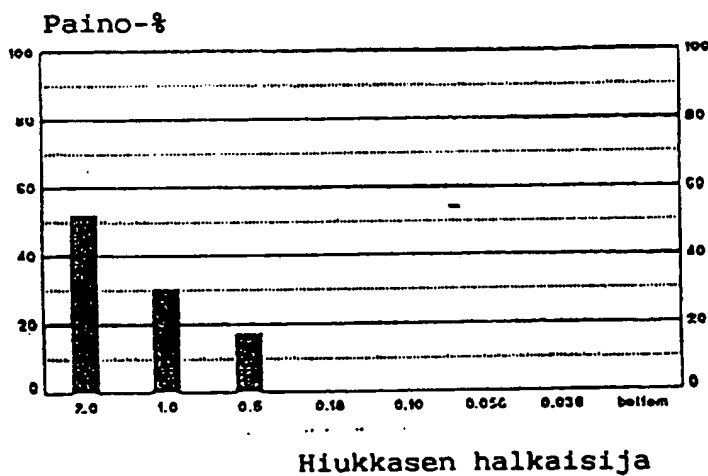
Kuva 12. Katalyytin C-C-6 röntgenkaavio, jossa katalyytissä sisäinen donori PrHP on transesteröity DEP:ksi. Kohdassa 13-15° on havaittavissa kaksoishuippu



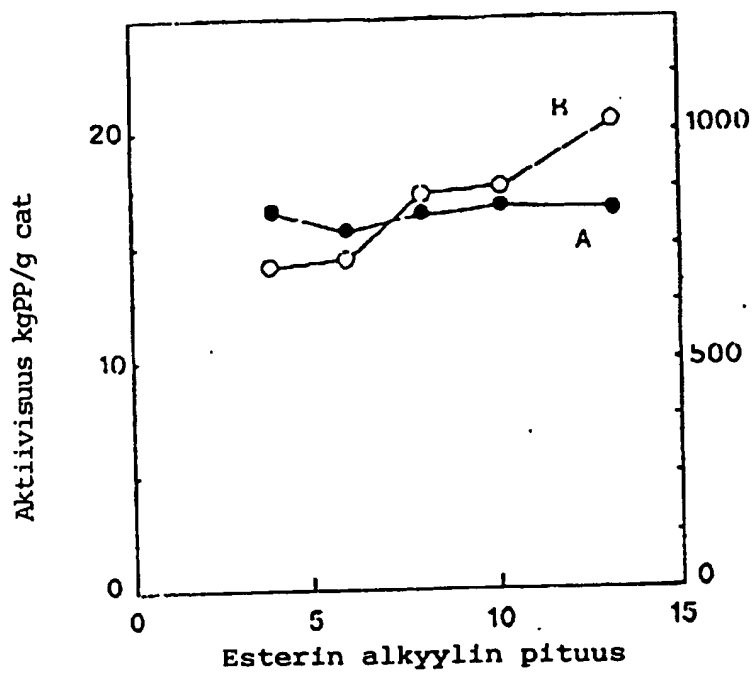
Kuva 14. PP-C-4-polymerin (C=4) hiukkaskokojakautuma



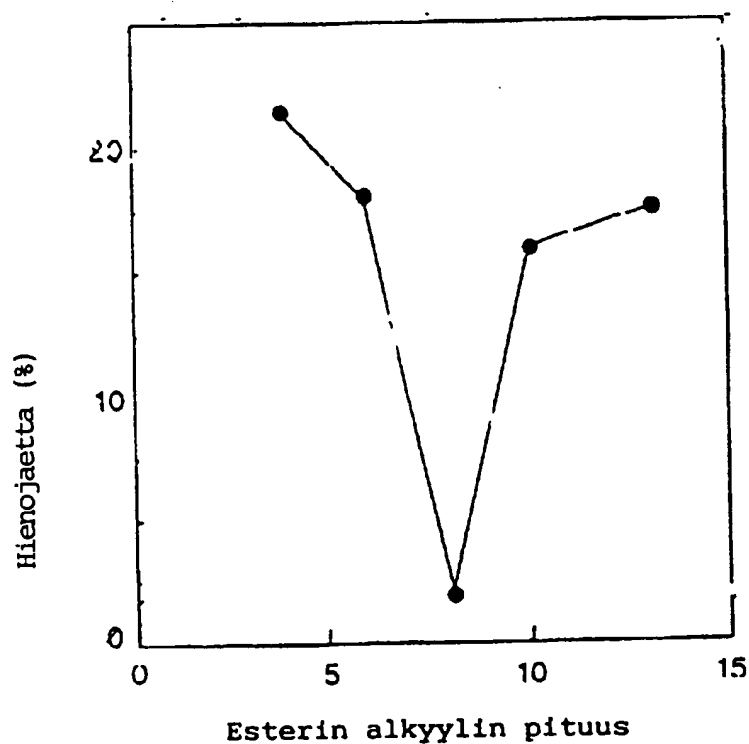
Kuva 15. PP-C-8-polymerin (C=8) hiukkaskokojakautuma



Kuva 16. PP-C-13-polymerin (C=13) hiukkaskokojakautuma



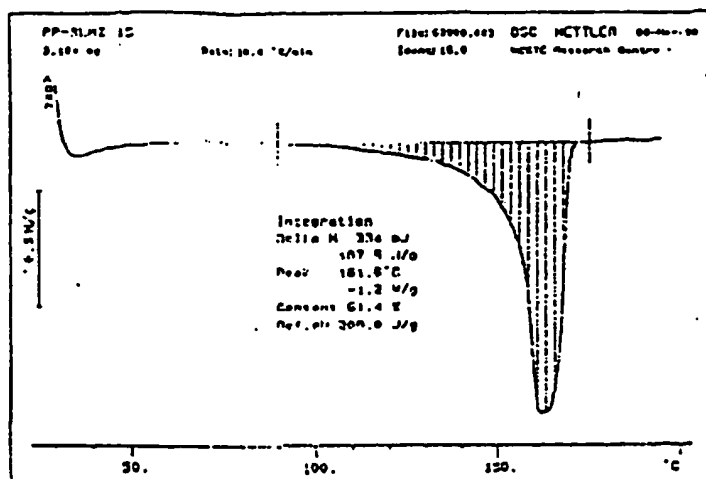
Kuva 13. Katalyytin aktiivisuus donorin alkyyliiryhmän ketjunpituuden funktiona. Käyrä (A) viittaa yksikköön kg PP/g cat. ja käyrä (B) yksikköön kg PP/g Ti.



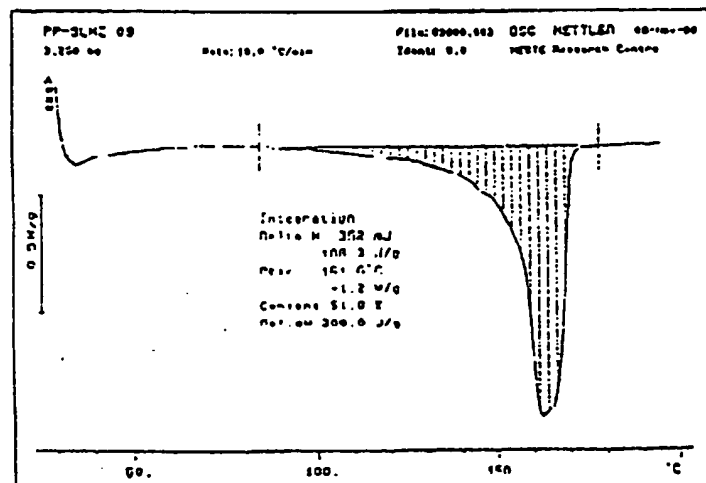
Kuva 17. Hienojakeen ( $d < 1$  mm) kokonaismäärä donorin alkyyliiryhmän ketjunpituuden funktiona



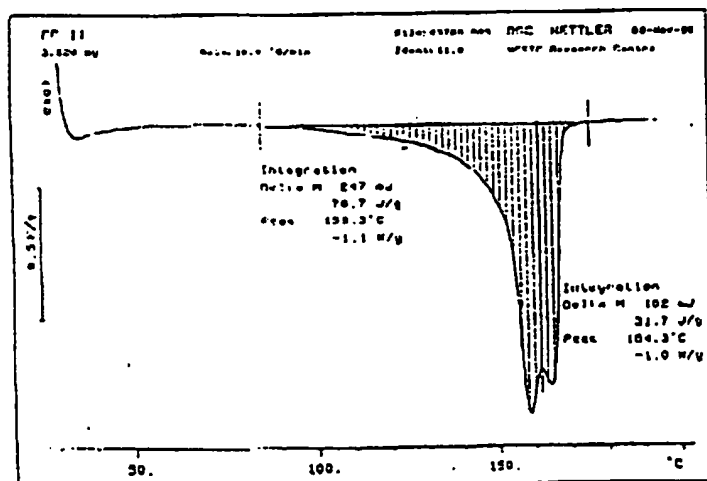
88047



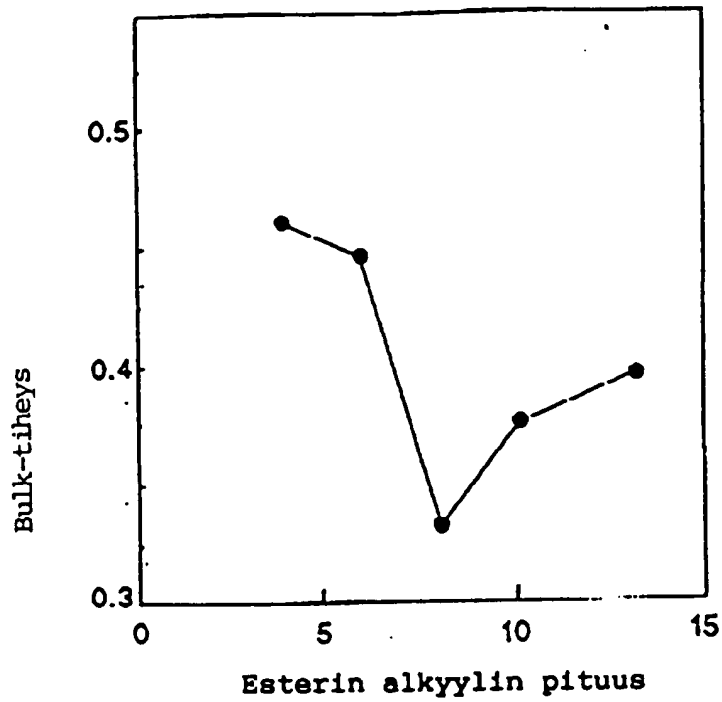
Kuva 19. Polymeerin  
PP-C-4 DSC- (diffe-  
rentiaalinen pyyh-  
käisykalorimetri)  
käyrä



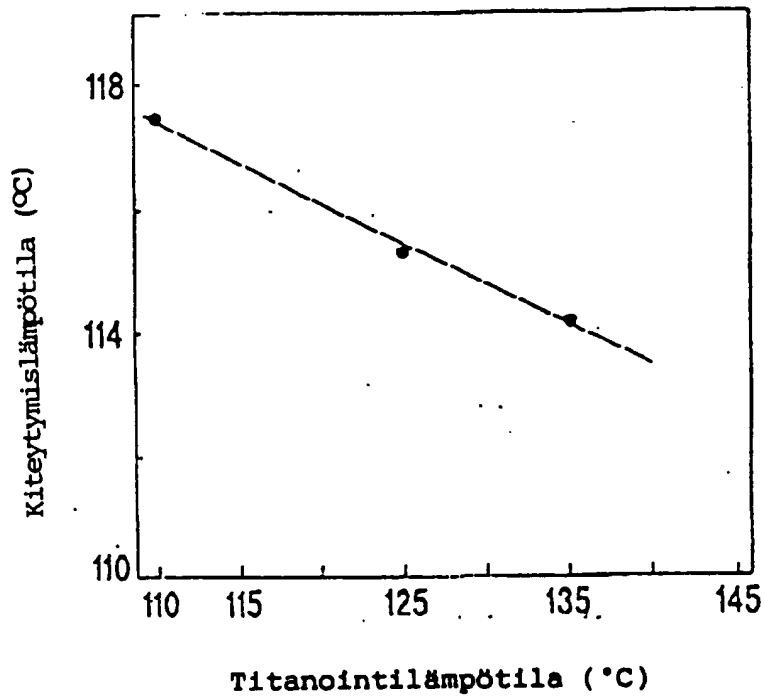
Kuva 20. Polymeerin  
PP-C-8 DSC-käyrä



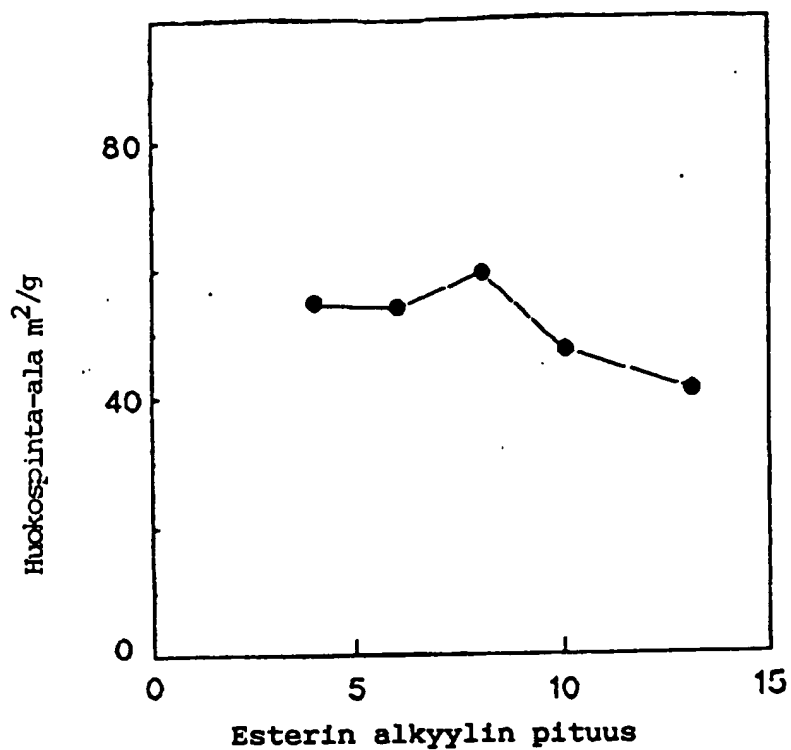
Kuva 21. Polymeerin  
PP-C-1.3 DSC-käyrä



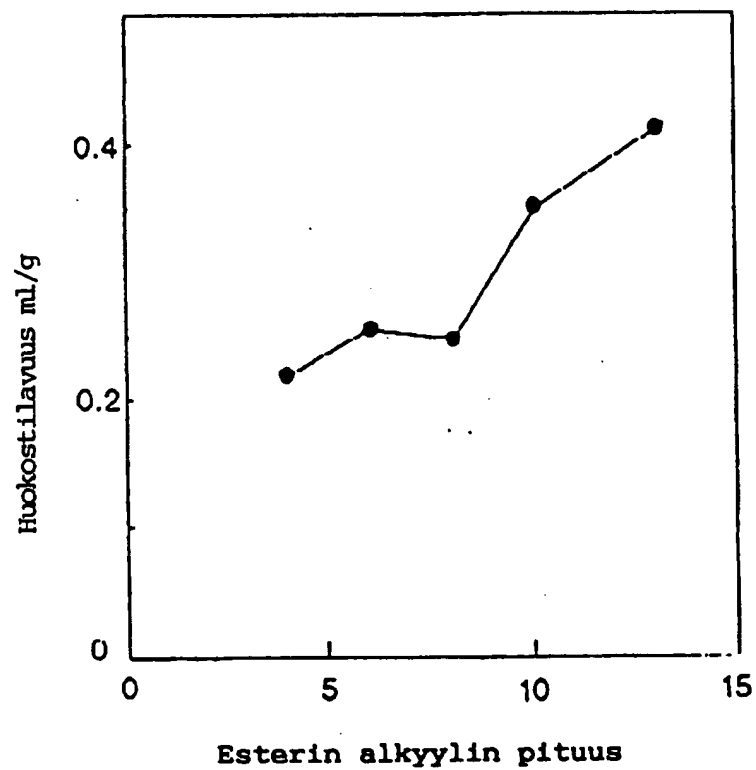
Kuva 18. Polymeerien bulk-tiheys donorin alkyyliryhmän ketjunpituuden funktiona



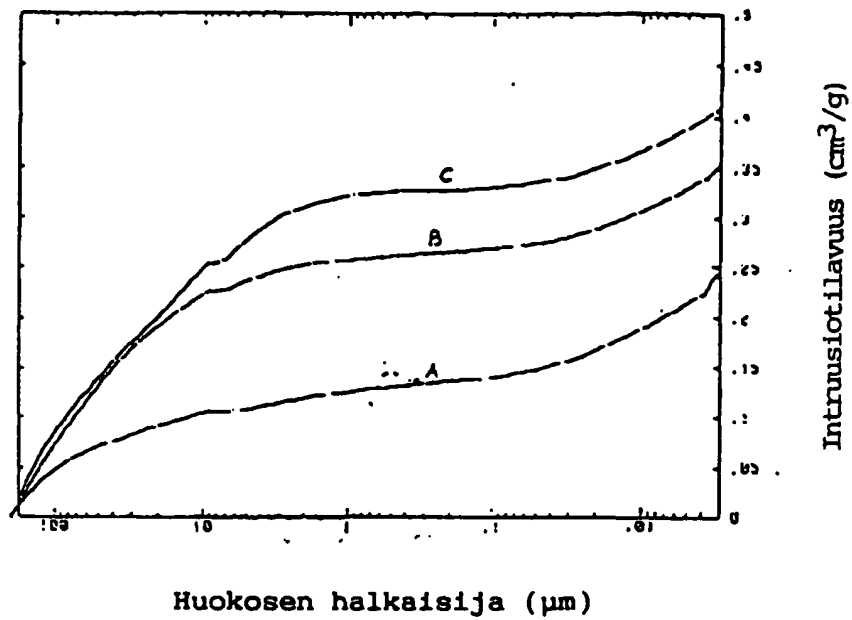
Kuva 22. Polypropeenin kiteytymislämpötila katalyyttisynteesissä käytetyn titanointi( $\text{TiCl}_4$ -käsittely)lämpötilan funktiona



Kuva 23. Polymeerien huokospinta-ala (m<sup>2</sup>/g) donorin alkyyliryhmän ketjunpituuden funktiona



Kuva 24. Polymeerien huokostilavuus (ml/g) donorin alkyyliryhmän ketjunpituuden funktiona



Kuva 25. Polymeerien PP-C-8 (A), PP-C-10 (B) ja PP-C-13 (C) huokostilavuusjakautuma

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**